

RYRAZOLYL PYRIMIDINE DERIVATIVE* AND AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL FUNGICIDES

Publication number: JP54115384 (A)

Also published as:

Publication date: 1979-09-07

JP57051836 (B)

Inventor(s): NISHIMURA TAMIO; MIYAMOTO YOSHIKO; Ooyama
HIROSHI; YAMAMURA HIROSHI; MORITA TAKESHI;
MATSUMOTO KUNIOMI; WATANABE TETSUO

JP1159074 (C)

Applicant(s): HOKKO CHEM IND CO; MEIJI SEIKA CO

Classification:

- international: A01N43/54; A01N43/56; C07D403/04; C07D403/14;
C07D405/14; A01N43/48; C07D403/00; C07D405/00; (IPC1-
7); A01N9/22; C07D403/04

- European:

Application number: JP19780023413 19780228

Priority number(s): JP19780023413 19780228

Abstract of JP 54115384 (A)

NEW MATERIAL: A pyrazolylpyrimidine derivative of formula I: [R1 is H, alkyl, or phenyl group; R2 is H, alkyl, or aralkyl group; R3 is halogen, 1-imidazole group, XR4 (X is O, S, or-NH-; R4 is H, alkyl group, etc. when X is O or S; H, amino group, ar etc. when X is -NH-); however, R3 is not Cl, SH, etc. when R1 is methyl or phenyl group and R2 is H. **USE:** Agricultural and horticultural fungicides, particularly active against blast of and *Helminthosporium* leaf spot of rice plants without damaging useful plants, and nontoxic to men and cattle, and fishes. **PROCESS:** A compound of formula II is chlorinated to give a substance of formula III, which is dissolved in ethanol, saturated with NH3, and heated at 35 deg.C in a sealed tube to afford the compound of formula IV.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑪公開特許公報(A)

昭54—115384

⑫Int. Cl. ²	識別記号	⑬日本分類	⑭内整理番号	⑮公開 昭和54年(1979)9月7日
C 07 D 403/04		16 E 461	6670—4C	
A 01 N 9/22 //		30 F 371.222	7142—4H	発明の数 2
(C 07 D 403/04		30 F 91		審査請求 未請求
C 07 D 233/00			7306—4C	
C 07 D 239/00)			6670—4C	(全 22 頁)

⑯ピラゾリルピリミジン誘導体および農園芸用殺菌剤

茅ヶ崎市堤348番地B—22—19
山村宏志

⑰特 願 昭53—23413

秦野市下大槻410番地 下大槻
団地2—10—304

⑱出 願 昭53(1978)2月28日

森田健

⑲發明者 西村民男

厚木市戸田2385番地

東京都板橋区氷川町23の1の40

北興化学工業株式会社

1

東京都中央区日本橋本石町4丁

宮本美子

目2番地

川崎市高津区鷺沼1の22の3

弁理士 山下白

鷺沼ヒルズ106

最終頁に続く

同 大山広志

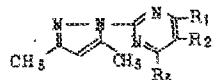
明細書

1.発明の名称 ピラゾリルピリミジン誘導体および農園芸用殺菌剤

換アルキル基を示し、Xが—NH—基を示す場合においてはR₄は水素原子、アミノ基、—N=C^{B5}_{R5}基(式中R₅およびR₆は同一または相異つてもよく水素原子、低級アルキル基、フェニル基またはハロゲン置換フェニル基である)またはNHCO R₇基(式中R₇は低級アルキル基またはハロゲン置換低級アルキル基である)を示すが、ただしR₁がメチル基またはフェニル基を示し且つR₂が水素原子を示す場合においてR₃が塩素原子、SH基、O—○基、O—○Cl基またはNH₂基を示す化合物を除く)で表わされるピラゾリルピリミジン誘導体。

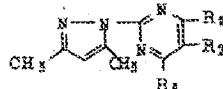
2.特許請求の範囲

1) 一般式



〔式中、R₁は水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、R₂は水素原子、アルキル基またはアルキル基を示し。R₃はハロゲン原子、1-イミダゾイル基またはXR₄基〔ここでXは酸素原子、硫黄原子または—NH—基を示し、Xが酸素原子または硫黄原子を示す場合はR₄は水素原子、アルキル基、アルケニル基、低級アルキル—SO₂—基、シクロアルキル基、アシル基、アルアルキル基、アルフリルアルキル基、フェニル基、置換フェニル基または置

2) 一般式



〔式中、R₁は水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、R₂は水素原子、アルキル基

またはアルキル基を示し、R₃はハロゲン原子、1-イミダゾイル基またはXR₄基〔ここでXは酸素原子、硫黄原子または-NH-基を示し、Xが酸素原子または硫黄原子を示す場合はR₄は水素原子、アルキル基、アルケニル基、低級アルキル-BO₂-基、シクロアルキル基、アシル基、アルアルキル基、フルフリルアルキル基、フェニル基置換フェニル基または置換アルキル基を示し、Xが-NH-基を示す場合においてはR₄は水素原子、アミノ基、-N=C₂^{R₅}基（式中R₅およびR₆は同一または相異つてもよく水素原子、低級アルキル基、フェニル基またはハロゲン置換フェニル基である）またはNHCO R₇基（式中R₇は低級アルキル基またはハロゲン置換低級アルキル基である）〕を示すが、ただしR₁がメチル基またはフェニル基を示し且つR₂が水素原子を示す場合において

- 3 -

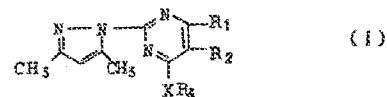
フルフリルアルキル基、フェニル基置換フェニル基または置換アルキル基を示し、Xが-NH-基を示す場合においてはR₄は水素原子、アミノ基、-N=C₂^{R₅}基（式中R₅およびR₆は同一または相異つてもよく水素原子、低級アルキル基、フェニル基またはハロゲン置換フェニル基である）またはNHCO R₇基（式中R₇は低級アルキル基またはハロゲン置換低級アルキル基である）〕を示すが、ただしR₁がメチル基またはフェニル基を示し且つR₂が水素原子を示す場合においてR₃が塩素原子、SH基、O-基、O--Cl基またはNHNH₂基を示す化合物を除く〕で表わされる新規なピラゾリルビリミジン誘導体およびそれを含有する農園薬用殺菌剤に関する。

前記一般式(I)に類似する化合物としては2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-ヒドロキシビリミジンおよび2-(3,5-

テ-R₃が塩素原子、SH基、O-基、O--Cl基またはNHNH₂基を示す化合物を除く〕で表わされるピラゾリルビリミジン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農園薬用殺菌剤。

【発明の詳細な説明】

本発明は、一般式(I)



〔式中、R₁は水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、R₂は水素原子、アルキル基またはアルアルキル基を示し、R₃はハロゲン原子、1-イミダゾイル基またはXR₄基〔ここでXは酸素原子（硫黄原子）または-NH-基を示し、Xが酸素原子または硫黄原子を示す場合はR₄は水素原子、アルキル基、アルケニル基、低級アルキル-BO₂-基、シクロアルキル基、アシル基、アルアルキル基、

- 4 -

-ジメチル-1-ピラゾリル〕-4-フェニル-6-ヒドロキシビリミジンおよび2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-テオシアノビリミジンが武田研究所年報第24巻第250~258頁(1965)において種のいもち病に防除活性を有する反面激しい薬害を与えることが知られている。

本発明者等は一連のピラゾリルビリミジン系化合物を多数合成して農園薬用殺菌剤としての実用性について銳意検討した。その結果、前記一般式(I)で表わされる化合物群が新規化合物であり、且つ農園薬用殺菌剤として特に種のいもち病、ごま葉枯病、キヌカリのうどんこ病などに対して極めて顕著な防除活性を有することを見出した。

これら一連の化合物は強力を殺菌作用を有するが有用植物には全く薬害を与えることなく、

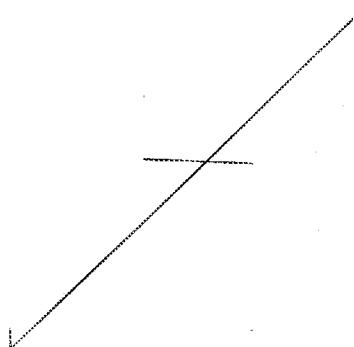
- 5 -

また人畜毒性や魚毒性もなく安全に使用できる。

極めて優れた殺菌剤である。

本発明のこのような特徴は前記文献に記載された技術レベルからは当業者といえども推考しがたいものであり。本発明に係る新規化合物は汎用性の農園要用殺菌剤としてその実用性が大いに期待される。

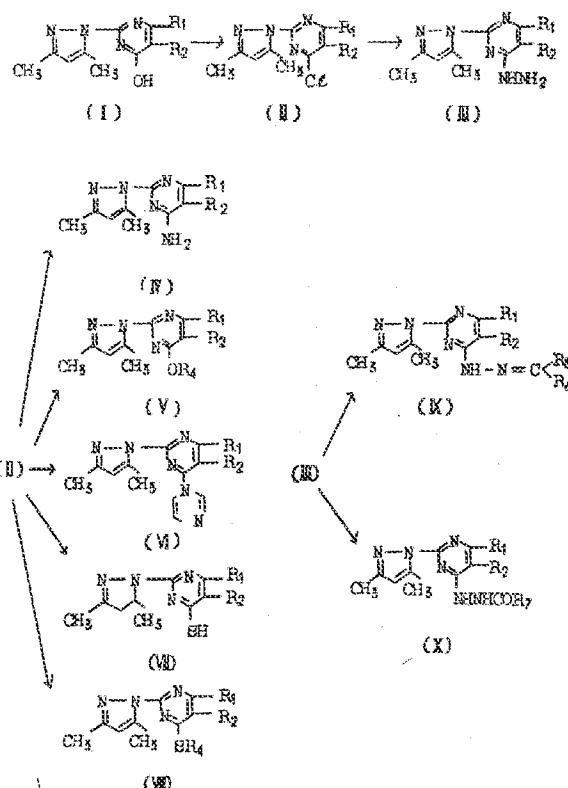
前記一般式(I)の化合物は次式の方法により容易に製造することができる。



— 7 —

これら(I)～(X)で示される化合物類を製造する方法を簡単に説明する。まず(I)式の化合物は、*化学雑誌*第96巻第384～387頁(1976)に記載された方法により、対応する2-ヒドラジノ体をエタノールまたはメタノール中でアセチルアセトンと加熱することにより得ることができる。また(II)式の化合物は特公昭39-4493号公報に記載の方法により、対応する6-ヒドロキシ体(I)をオキシ塩化リンと加熱することにより得ることができる。また(III)式の化合物は特公昭39-4491号公報に記載の方法により、対応する6-クロル体(IV)をエタノール中でヒドラジンヒドロアートと加熱することにより得ることができる。また(IV)式化合物は対応する6-クロル体(IV)をエタノールに溶解した後、アンモニアを飽和し、封管中35℃に加温することにより得られる。また(V)式の化合物は、R₄が置換フェニル基であ

反応式



(R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ および R₆ の定義は前記と同じである)

— 8 —

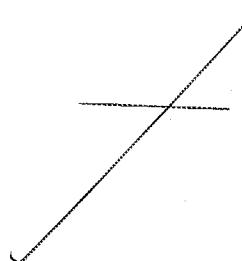
る場合は対応するフェノール類と(I)式化合物とを乾燥アセトンまたはメチルエチルケトン中で無水炭酸カリの存在下に還流することにより、またR₄がアルキル基である場合は対応するアルコール中にナトリウムを溶解しそして(IV)式化合物を加えて加熱することにより得られる。また(V)式化合物は(IV)式化合物とイミダゾールとをトルエン中で還流することにより得ることができる。また(IV)式の化合物は特公昭39-4492号公報に記載の方法により6-クロル体(IV)とチオ尿素とをエタノールまたはブタノール中で加熱することにより得られる。また(VI)式の化合物は(IV)式化合物をアルカリの存在下で対応するハロゲン化物とを溶液中で反応することにより得ることができる。また(VII)式の化合物はR₅, R₆が低級アルキル基である場合は対応する(IV)式の化合物を塩酸の存在下あるいはこれを加えずしてアセトン中で加熱することにより、またR₅, R₆がハロゲン置換フェニル

— 9 —

実施例 1 (化合物**16**の製法、(I)系化合物)

基である場合はエタノール中でハロゲン置換ベンズアルデヒドと加熱することにより得ることができる。また(X)式の化合物 R_7 が低級アルキル基である場合は(I)式の化合物を乾燥ビリジンに懸濁し、対応するハロゲン化物で処理することにより、また R_7 がハロゲン置換低級アルキル基である場合は(X)式化合物 DMP 中でジエチルアミンの存在下に対応するハロゲン化物で処理することにより得ることができる。

次にその実施例を若干示すが本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。



- 11 -

して得られる。

実施例 3 (化合物**18**の製法、(II)系化合物)

化合物**1**の化合物**1-2**にイソプロパノール 1.0 mL および 9.0 g ヒドラジンヒドラート 1 mL を加え、5 分間還流後冷却すると結晶が析出する。結晶を戻別し、エタノール-水 (1:2) 1.2 mL で再結晶すると融点 187~190°C 淡黄色結晶 0.89 g (収率 77%) が得られる。

実施例 4 (化合物**17**の製法、(III)系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-6-ヒドラジノ-4-メチルピリミジン 0.5 g にアセトン 1.0 mL を加え、水浴中で 1 時間 30 分還流後、反応液を減圧乾固すると融点 136~138°C の化合物**17**の化合物 0.57 g (収率 98%) が無色柱状晶として得られる。このものはヘキサンより再結晶して融点 138~139°C を示した。

- 12 -

2-ヒドラジノ-4-フェニル-5-エチル-6-ヒドロキシフェニルピリミジン 1.2 g とアセチルアセトン 0.5 mL をエタノール 2.0 mL 中で 3 時間還流後減圧下に溶媒を留去すると化合物**16**の化合物 1.46 g (収率 99%) が得られる。このものをイソプロパノールから再結晶すると融点 182~183°C の淡黄色鱗片状晶となる。

実施例 2 (化合物**3**の製法、(IV)系化合物)

化合物**14**の化合物**3-2**をオキシ塩化リン 1.5 mL 中で 2 時間還流後、オキシ塩化リンを減圧下に留去し、残留物に氷水を加える。結晶を戻別し、エタノール-水 (2:1) 6 mL から再結晶すると融点 4.5~4.6°C の化合物**3**の化合物 2.6 g (収率 78%) が淡黄色針状晶と

- 13 -

実施例 5 (化合物**17**の製法、(V)系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-6-ヒドラジノ-4-メチルピリミジン 0.5 g をエタノール 1.0 mL に溶解し、4-クロルベンズアルデヒド 0.34 g を加え、水浴中で 1 時間 30 分間還流後、反応液を減圧濃縮し、析出した結晶を戻取する。このものをメタノール 6 mL より再結晶すると融点 189~190°C の化合物**17**の化合物 0.45 g (収率 61%) が無色針状晶として得られた。

実施例 6 (化合物**17**の製法、(VI)系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-6-ヒドラジノ-4-フェニルピリミジン 0.3 g を乾燥ビリジン 1.0 mL に懸濁し、塩化トリメチルアセチル 0.16 g を加え、室温で 1 時間攪拌する。反応液を減圧乾固し、水 5 mL を加えて赤褐色の結晶を戻取する。メタノールから再結晶

- 14 -

すると融点 191.5~192.5 の化合物 M_{179} の化合物 0.29g (収率 74%) が淡褐色柱状晶として得られた。

実施例 7 (化合物 M_{181} の製法、(II) 系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-5-ヨーヘキシル-6-ヒドログノビリミジン 0.15g を DMP 2mL に溶解し、ジエチルアミン 0.06g を加え、次いで氷冷下に攪拌しながら塩化クロルアセテル 0.06g を滴下する。30 分間攪拌した後氷水を加え、析出した固体を濾取し、イソプロパノールから再結晶すると化合物 M_{181} の化合物 0.15g (収率 79%) が白色粉末として得られた。融点は 176~179°C であつた。

実施例 8 (化合物 M_{168} の製法、(III) 系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フェニル-6-タロルビリミジン 2.0g を

-15-

99.5% エタノール 1.6mL から再結晶すると化合物 M_{97} の化合物 1.22g (収率 70%) が無色針状晶として得られた。融点は 154~158°C であつた。

実施例 10 (化合物 M_{156} の製法、(IV) 系化合物)

イソプロパノール 1.4mL にナトリウム 0.127g を溶解し、この中に 2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フェニル-6-タロルビリミジン 1.42g を加え、室温で 5 時間半攪拌する。反応液を 2.5% 塩酸で中和後、減圧乾固し、水 2.0mL を加えて結晶を濾別する。ヘキサン 28mL から再結晶すると化合物 M_{156} の化合物 1.19g (収率 77%) が淡紅色柱状晶として得られた。融点は 117~118°C であつた。

実施例 11 (化合物 M_6 の製法、(V) 系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-

特開昭54-115384(5)
99.5% エタノール 3.0mL に溶解し、氷冷下にアソモニアを飽和後封管し、35°C で 6 日間放置する。反応液を減圧乾固して得られた白色結晶を 2.5% 塩酸 1.2mL に溶解し、再過後 1.0% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 9 に調整する。析出した結晶を濾取し、5.0% エタノールより再結晶すると化合物 M_{168} の化合物 1.52g (収率 62%) が無色板晶として得られた。融点は 172~174°C であつた。

実施例 9 (化合物 M_{97} の製法、(VI) 系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-タロルビリミジン 1.11g と
3,4-ジタロルフェノール 0.90g とを乾燥アセトンに溶解し、無水炭酸カリウム 1.38g を加えて 4~6 時間加熱還流する。反応液を減圧乾固した後水 5.0mL を加え、1.0% 水酸化ナトリウムで pH 11 に調整し、不溶の結晶を濾取水洗後、

-16-

4-フェニル-6-タロルビリミジン 2.28g と
イミダゾール 0.80g とをトルエン 3.2mL 中で 21 時間加熱還流する。反応液を減圧乾固し、残留する褐色あめ状物をクロロホルム 4.0mL に溶解し、水 4.0mL で 2 回洗う。クロロホルム層を 2.5% 塩酸 3.0mL で抽出し、水層を 2.5% 水酸化ナトリウム水溶液で中和する。析出したあめ状物をエーテルで洗つて結晶化させ、メタノール 8mL から再結晶すると化合物 M_6 の化合物 1.29g (収率 51%) が無色板晶として得られた。融点は 178~179°C であつた。

実施例 12 (化合物 M_{145} の製法、(VII) 系化合物)

化合物 M_5 の化合物 0.36g とチオ尿素 0.08g とをエーブタノール 3mL 中で 5 時間加熱還流後、溶媒を減圧下に留去する。残留物に 1N 水酸化ナトリウム水溶液 2mL を加え、4 時間加熱還流

-17-

-18-

する。水 2.0 ml を加え酢酸で酸性にした後クロロホルムで抽出し、クロロホルム層を 5% 硫酸ナトリウム水溶液次いで水で洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶液を留去する。残留油状物をイソプロパノールから再結晶すると化合物 A-145 の化合物 0.26 g (収率 7.2%) が黄色針状晶として得られた。融点は 62~64°C であつた。

実施例 1-3 (化合物 A-157 の製法、(VI) 系化合物)

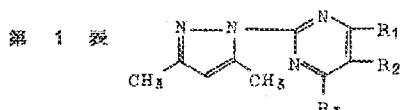
2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フェニル-6-メルカブトビリミジン 0.2 g を DMF 4 ml に溶解し、塩化メチル 0.16 g やび 0.10% 水酸化ナトリウム水溶液 0.44 g を加え、室温で 3 時間攪拌する。反応液に水 5 ml を加え、エーテルで抽出し、エーテル溶液を乾固後、あめ状物をベンゼンに溶解し、ヘキサンを加えて

- 19 -

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-メルカブトビリミジン 0.44 g やび塩化 4-クロルベンジル 0.35 g を乾燥アセトン 3.0 ml 中で無水炭酸カリウム 0.3 g の存在下に 2 時間通流する。反応液を減圧乾固し、水 2.0 ml を加え不溶物を沪取水洗する。99.5% エタノール 3 ml より再結晶すると化合物 A-4-2 の化合物 0.46 g (収率 6.7%) が無色針状晶として得られた。融点は 125~127°C であつた。

このようにして製造された一般式 (I) の化合物例を第 1 表に示す。

なお、化合物番号は以下の試験例および実施例においても参照される。



特開昭54-115384(6)
結晶を析出させると化合物 A-157 の化合物 0.12 g (収率 5.7%) が得られた。融点は 93~95°C であつた。

実施例 1-4 (化合物 A-163 の製法、(VI) 系化合物)

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フェニル-6-メルカブトビリミジン 0.5 g を DMF 6 ml に溶解し、クロル酢酸エチル 0.20 g やび無水炭酸カリウム 0.17 g を加えて油浴 (90~100°C) で 3 時間加熱する。反応液に水 1.0 ml を加えて析出した結晶を沪取し、メタノール 2.5 ml に溶解した後水 0.4 ml を加えて結晶を析出させると化合物 A-163 の化合物 0.25 g が淡黄色柱状晶として得られた。融点は 106~107°C であつた。

実施例 1-5 (化合物 A-4-2 の製法、(VI) 系化合物)

- 20 -

化合物 No.	R_1	R_2	R_3		物性値 (融点 または屈折率)
			X	R_4	
1	CH ₃	CH ₃		Cl	m.p. 89~91
2	CH ₃	C ₆ H ₅ -n		Cl	n 41~43
3	CH ₃	C ₆ H ₄ -n		Cl	n 32~34
4	CH ₃	C ₆ H ₄ -n		Cl	n 45~46
5	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁ -n		Cl	n 59~60
6	○	H	-N=C=O		n 178~179
7	H	H	O	H	n 107~110
8	H	H	S	H	n 139~140.5
9	H	H	O	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 15450
10	H	H	S	C ₂ H ₅	m.p. 44~47
11	H	H	O	○	n _D ²⁰ 15982
12	H	H	S	○	n 16284
13	CH ₃	H	O	CH ₃	m.p. 69~71
14	CH ₃	H	O	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 15497
15	CH ₃	H	O	C ₆ H ₅ -n	n 15366

- 21 -

- 22 -

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値(融点 または屈折率)	化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値(融点 または屈折率)	
			X	R ₄					X	R ₄		
16	CH ₃	H	O	C ₅ H ₇ -i	n _D ²⁰ 1.5330	31	CH ₃	H	S	C ₆ H ₉ -t	m.p. 102~103	
17	CH ₃	H	O	C ₆ H ₉ -n	m.p. 45~48	32	CH ₃	H	S	C ₆ H ₁₁ -n	n _D ²⁰ 1.5717	
18	CH ₃	H	O	C ₆ H ₁₁ -n	n _D ²⁰ 1.4947	33	CH ₃	H	S	C ₆ H ₁₃ -n	* 1.5650	
19	CH ₃	H	O	C ₆ H ₁₃ -n	*	34	CH ₃	H	S	C ₈ H ₁₇ -n	*	1.5485
20	CH ₃	H	O	C ₈ H ₁₇ -n	*	35	CH ₃	H	S	C ₁₀ H ₂₁ -n	*	1.5446
21	CH ₃	H	O	C ₁₀ H ₂₁ -n	m.p. 96~98	36	CH ₃	H	S	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	*	1.6018
22	CH ₃	H	O	CH ₂ -CH=CH-CH ₂	n _D ²⁰ 1.5493	37	CH ₃	H	S	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	*	1.5969
23	CH ₃	H	O	CH ₂ -CH=CH-CH ₂	*	38	CH ₃	H	S	-C ₆ H ₅	*	1.5814
24	CH ₃	H	O	SO ₂ CH ₃	m.p. 134~136	39	CH ₃	H	S	OCOCH ₃	m.p. 94~96	
25	CH ₃	H	O	CH ₂ -C ₆ H ₅	n _D ²⁰ 1.5696	40	CH ₃	H	S	CO-C ₆ H ₅	*	83~87
26	CH ₃	H	S	CH ₃	m.p. 95~96	41	CH ₃	H	S	CH ₂ -C ₆ H ₅	*	81~82
27	CH ₃	H	S	C ₂ H ₆	n _D ²⁰ 1.5966	42	CH ₃	H	S	CH ₂ -C ₆ H ₅ -Cl	*	125~127
28	CH ₃	H	S	C ₃ H ₇ -n	*	43	CH ₃	H	B	CH ₂ -C ₆ H ₅ -F	*	106~107
29	CH ₃	H	S	C ₃ H ₇ -i	*	44	CH ₃	H	S	CH ₂ -C ₆ H ₅	n _D ²⁰ 1.5943	
30	CH ₃	H	S	C ₄ H ₉ -n	*	45	CH ₃	H	S	CH ₂ OC ₂ H ₅	*	1.5949

- 23 -

- 24 -

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値(融点 または屈折率)	化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値(融点 または屈折率)	
			X	R ₄					X	R ₄		
46	CH ₃	H	S	CH ₂ SC ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.6125	59	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₅ -C ₂ H ₅	m.p. 77~78	
47	CH ₃	H	S	CH ₂ CN	m.p. 149~151	60	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₅ -C ₃ H ₇ -n	*	81~82
48	CH ₃	H	S	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	n _D ²⁰ 1.5920	61	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₅ -C ₅ H ₇ -i	*	94~95
49	CH ₃	H	S	CH ₂ COOC ₂ H ₅	m.p. 64~67	62	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₅ -C ₄ H ₉ -t	*	124.5~125
50	CH ₃	H	S	-C ₆ H ₅ -Cl	*	63	CH ₃	H	S	-C ₆ H ₅ -CH ₃	n _D ²⁰ 1.6380	
51	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -Cl	*	64	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -H ₂	m.p. 48~50	
52	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -Cl	*	65	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	*	103~104
53	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -Br	*	66	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	*	128.5~129
54	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -F	*	67	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	*	107.5~108.5
55	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -I	*	68	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	*	78~80
56	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CH ₃	*	69	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -OC ₄ H ₉ -n	*	91.5~92.5
57	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CH ₃	*	70	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -SCH ₃	*	124~125
58	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CH ₃	*	71	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -SC ₂ H ₅ -i	*	104.5~105.5

- 25 -

- 26 -

化合物 式	R ₁	R ₂	R ₃		物性値(融点 または屈折率)	化合物 式	R ₁	R ₂	R ₃		物性値(融点 または屈折率)
			X	R ₄					X	R ₄	
72	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -SCH ₂ COOC ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5938	85	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CSNH ₂	m.p. 127~129
73	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CN	m.p. 197~198	86	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -COOH	x 231.5~233
74	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CN	x 173~176	87	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -COOC ₂ H ₅	x 94~95
75	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CN	x 173~174	88	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -COOC ₂ H ₅	x 94.5~95.5
76	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CHO	x 146~147	89	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -COOC ₂ H ₅	x 109~109.5
77	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -SCN	x 149~151	90	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -COSC ₂ H ₅	x 125.5~126.5
78	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -NO ₂	x 166~167	91	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -NHCOCH ₃	x 233~235
79	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -NH ₂	x 175~176	92	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -NHCOCH ₃	x 206~208
80	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -OH	x 220~223	93	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -NCOONHCOCH ₃	x 199~200
81	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CF ₃	x 117~118	94	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂	x 103~105
82	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -COCH ₃	x 159~160	95	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄	x 117~118
83	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -SO ₂ NH ₂	x 206~207						
84	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CONH ₂	x 247~248	96	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -Cl	x 199~200

- 27 -

- 28 -

化合物 式	R ₁	R ₂	R ₃		物性値(融点 または屈折率)	化合物 式	R ₁	R ₂	R ₃		物性値(融点 または屈折率)
			X	R ₄					X	R ₄	
97	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -Cl	m.p. 156~157	107	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CH ₃	m.p. 66~67
98	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -Br	x 209~210	108	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CH ₃	x 97.5~98
99	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CH ₃	x 165~166.5	109	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CH ₃	x 99~100
100	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CH ₃	x 123~124	110	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CH ₃	x 75~76.5
101	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -SCH ₃	x 158~160	111	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CH ₃	x 131~132
102	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CN	x 194~195						
103	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -NO ₂	x 182.5~184	112	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CH ₃	x 70~71.5
104	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CH ₃	x 92.5~93.5	113	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -SCH ₃	x 105.5~106.5
105	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CH ₃	x 88~89	114	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CN	x 177~178
106	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -CH ₃	n _D ²⁰ 1.5821	115	CH ₃	H	O	-C ₆ H ₄ -NO ₂	x 142~143

- 29 -

- 30 -

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値(融点 または屈折率)	化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値(融点 または屈折率)
			X	R ₄					X	R ₄	
116	CH ₃	H	O		m.p. 245~246	131	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	O	CH ₃	m.p. 62~65
117	H	CH ₃	O	H	* 132~132.5	132	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	O	H	* 95~99
118	H	CH ₃	S	H	* 138~142	133	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	S	H	* 117~119
119	H	CH ₃	O	C ₂ H ₅	* 78~79	134	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	O	C ₂ H ₅	* 111~112.5
120	H	CH ₃	S	C ₂ H ₅	* 58~59	135	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	S	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 157.18
121	H	CH ₃	O		* 117~118.5	136	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	O		m.p. 97.5~99.5
122	H	CH ₃	S		* 131~132	137	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	S		* 85~88
123	CH ₃	CH ₃	O	H	* 157~158	138	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	O	H	* 85~89
124	CH ₃	CH ₃	S	H	* 164~165	139	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	S	H	* 107~108.5
125	CH ₃	CH ₃	O	C ₂ H ₅	* 90~92	140	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	O	CH ₃	* 69~70
126	CH ₃	CH ₃	S	C ₂ H ₅	* 59~61.5	141	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	O	H	* 78~80
127	CH ₃	CH ₃	O		n _D ²⁰ 160.55	142	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	S	H	* 72~73
128	CH ₃	CH ₃	S		* 165.05	143	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	O	CH ₃	* 64~66
129	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	O	H	m.p. 106~108	144	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁ -n	O	H	* 74~78
130	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	S	H	* 112~113	145	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁ -n	S	H	* 62~64

-- 3 1 --

-- 3 2 --

化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値(融点 または屈折率)	化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃		物性値(融点 または屈折率)
			X	R ₄					X	R ₄	
146	C ₆ H ₅ -n	H	O	H	m.p. 65~66	161		H	O		m.p. 223~224.5
147	C ₆ H ₅ -n	H	S	H	* 244~247	162		H	O		* 187.5
148	C ₆ H ₅ -n	H	O	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 152.78	163		H	S	CH ₂ COOC ₂ H ₅	* 106~107
149	C ₆ H ₅ -n	H	S	C ₂ H ₅	* 155.49	164	CH ₃	-CH ₂ -	O	H	* 196~197
150	C ₆ H ₅ -n	H	O		* 156.42	165		CH ₃	O	H	* 164~165
151	C ₆ H ₅ -n	H	S		* 162.86	166		C ₂ H ₅	O	H	* 182~183
152	C ₆ H ₅ -n	H	O		m.p. 83~85	167		C ₆ H ₅ -n	O	H	* 107~108
153		H	O	CH ₃	* 114~115	168		H	NH	H	* 171~172
154		H	O	C ₂ H ₅	* 76~77	169	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	NH	N=C<CH ₃	* 234~236
155		H	O	C ₅ H ₁₁ -n	* 79.5~80.5	170	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	NH	N=C<CH ₃	* 212~213
156		H	O	C ₅ H ₇ -i	* 116~118.5	171	CH ₃	H	NH	N=C<CH ₃	* 136~138
157		H	S	CH ₃	* 93~95	172	CH ₃	CH ₃	NH	N=C<CH ₃	* 243
158		H	S	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 163.64	173		H	NH	N=C<CH ₃	* 177~177.5
159		H	O		m.p. 113~114	174	CH ₃	H	NH	N=CH-	* 189~190
160		H	S		n _D ²⁰ 1.642.6	175	CH ₃	H	NH	NHCOC ₄ H ₉ -t	* 107~109

-- 3 3 --

-- 3 4 --

化合物 名	R ₁	R ₂	R ₃	X	R ₄	物性値(融点 または屈折率)
176	CH ₃	CH ₃	NH	NHCOC ₄ H ₉ -t		m.p. 202~204
177	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	NH	NHCOC ₄ H ₉ -t		* 224~226
178	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	NH	NHCOC ₄ H ₉ -t		* 173~175
179	◎	H	NH	NHCOC ₄ H ₉ -t		* 191.5~192.5
180	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	NH	NHCOC ₂ Cl		* 176~179
181	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	NH	NHCOC ₂ Cl		* 176~179
182	CH ₃	CH ₃	NH	NH ₂		* 187~190
183	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	NH	NH ₂		* 153~155
184	CH ₃	C ₆ H ₅ -n	NH	NH ₂		* 156~158

本発明の化合物を含有してなる本発明の農園芸用殺菌剤を農園芸作物の病害防除に使用するには、本発明の化合物をそのままあるいは水、固体粉末その他適当な担体を用いて希釈し必要に応じて展着剤等の補助剤を加えて使用するか、または薬液製造に一般的に行なわれている

- 35 -

更に必要ならば他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤、植物生長調節剤、殺線虫剤等の農薬または肥料等を混合して用いることもできる。

本発明の農園芸用殺菌剤は病害防除が望まれる作物に直接散布して用いることができるほか、必要に応じて水面や土壤表面等の作物の生育環境に適用することもでき、土壤中に混和して使用することもできる。本発明の農園芸用殺菌剤を液剤として使用する場合には通常散布液中に本発明の化合物が10~1000 ppmの濃度で含まれるようにするのが望ましく、濃厚少量散布、航空機散布等の場合には必要に応じてより濃厚な散布液として使用することができ、粉剤、粒剤、微粒剤等として用いる場合には0.1~30%を含められるようにすることが望ましい。

次に本発明の農園芸用殺菌剤の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

方法により各種の液体あるいは固体担体と混合し必要ならば展着剤、展着剤、分散剤、乳化剤、固着剤等の補助剤を加えて水和剤、液剤、乳剤、粉剤、粒剤、微粒剤等の種々の製剤形態にして使用することができる。

これらの製剤を製造するに当つては、液体担体としては例えば水、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、エステル類、ケトン類、極性の大きなジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶剤、固体担体としてはタレー、タルク、カオリン、ペントナイト、珪藻土、炭酸カルシウム、硅酸等の鉱物質粉末類、木粉その他の有機質粉末類を用いることができ、補助剤としては非イオン、陰イオン、陽イオンまたは両性の各界面活性剤、リグニンスルホン酸あるいはその塩、ガム類、脂肪酸塩類、メチルセルロース等の糊料が挙げられる。

- 36 -

実施例 1.6 水和剤

化合物No.2の化合物2.0重量部とポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル5重量部、リグニンスルホン酸カルシウム3重量部、および珪藻土7.2重量部を均一に粉碎混合すれば有効成分2.0%を含む水和剤を得る。

実施例 1.7 粒 剂

化合物No.1.9の化合物5重量部とリグニンスルホン酸カルシウム1重量部、ペントナイト30重量部およびタレー6.4重量部を均一に粉碎混合し、次に適当量の水を加えて練合した後、造粒して乾燥すれば、有効成分5%を含む粒剤を得る。

実施例 1.8 粉 剂

化合物No.1.9の化合物3重量部と無水珪酸微粉末0.5重量部、ステアリン酸カルシウム0.5重量部、タレー5.0重量部およびタルク4.6重

- 37 -

-864-

- 38 -

量部を均一に粉碎混合すれば有効成分3%を含む粉剤を得る。

実施例19 乳 剤

化合物No.1の化合物2.0重量部とジメチルホルムアミド5.0重量部、キンレン3.5重量部およびポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル1.5重量部を均一に溶解混合すれば有効成分2.0%を含む乳剤を得る。

試験例1 水稻のいもち病防除効果試験(予防)

温室内で直徑9cmの素焼鉢で土耕栽培した水稻(品種:朝日)の第3葉期苗に実施例16に準じて調製した水和剤を所定濃度に希釈した供試薬液を散布した。散布1日後にいもち病菌の胞子懸濁液を噴霧接種した。接種後一夜温室条件下(湿度95~100%, 温度24~25°C)に保つた。接種5日後に第3葉の1葉あたりの病斑数を調査し、次式により防除率を算出した。

特開昭54-115384(1)
また稻に対する薬害を次記の指標により調査した。結果は第2表のとおりである。

$$\text{防除率} = \left(1 - \frac{\text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \right) \times 100$$

薬害の調査指標

- 5: 激甚
- 4: 敷
- 3: 多
- 2: 若干
- 1: わずか
- 0: なし

第2表 (いもち病予防効果)

化合物No.	散布濃度(ppm)	防除率%	薬害程度
1	2.00	100	0
2	*	100	0
3	*	100	0
4	*	100	0
5	*	100	0

- 39 -

- 40 -

化合物No.	散布濃度(ppm)	防除率(%)	薬害程度	化合物No.	散布濃度(ppm)	防除率(%)	薬害程度
6	2.00	100	0	3.5	2.00	100	0
7	*	100	0	3.4	*	100	0
8	*	94	0	3.5	*	100	0
9	*	100	0	3.6	*	100	0
10	*	100	0	3.7	*	100	0
11	*	100	0	3.8	*	100	0
12	*	100	0	3.9	*	100	0
13	*	92	0	4.0	*	100	0
14	*	100	0	4.1	*	100	0
15	*	100	0	4.2	*	93	0
16	*	100	0	4.3	*	93	0
17	*	100	0	4.4	*	100	0
18	*	100	0	4.5	*	100	0
19	*	100	0	4.6	*	100	0
20	*	100	0	4.7	*	96	0
21	*	100	0	4.8	*	100	0
22	*	100	0	4.9	*	73	0
23	*	100	0	5.0	*	100	0
24	*	100	0	5.1	*	100	0
25	*	100	0	5.2	*	100	0
26	*	100	0	5.3	*	100	0
27	*	100	0	5.4	*	100	0
28	*	100	0	5.5	*	100	0
29	*	100	0	5.6	*	100	0
30	*	100	0	5.7	*	100	0
31	*	71	0	5.8	*	100	0
32	*	100	0	5.9	*	100	0

- 41 -

- 42 -

化合物番	散布濃度(ppm)	防除率(%)	葉害程度	化合物番	散布濃度(ppm)	防除率(%)	葉害程度
6 0	2 0 0	1 0 0	0	6 5	2 0 0	8 3	0
6 1	8	1 0 0	0	6 6	8	1 0 0	0
6 2	8	1 0 0	0	6 7	8	1 0 0	0
6 3	8	1 0 0	0	6 8	8	8 5	0
6 4	8	9 3	0	6 9	8	1 0 0	0
6 5	8	1 0 0	0	7 1	8	1 0 0	0
6 6	8	1 0 0	0	7 2	8	1 0 0	0
6 7	8	1 0 0	0	7 3	8	8 3	0
6 8	8	9 3	0	7 4	8	9 5	0
6 9	8	1 0 0	0	7 5	8	8 2	0
7 0	8	1 0 0	0	7 6	8	1 0 0	0
7 2	8	1 0 0	0	7 7	8	9 2	0
7 3	8	9 9	0	7 8	8	8 6	0
7 4	8	1 0 0	0	7 9	8	1 0 0	0
7 5	8	1 0 0	0	8 1	8	1 0 0	0
7 6	8	9 5	0	8 2	8	9 2	0
7 7	8	9 9	0	8 4	8	1 0 0	0
7 8	8	8 2	0	8 5	8	8 8	0
7 9	8	9 1	0	8 6	8	1 0 0	0
8 1	8	1 0 0	0	8 7	8	9 2	0
8 2	8	1 0 0	0	8 8	8	1 0 0	0
8 4	8	9 5	0	8 9	8	1 0 0	0

- 4 3 -

- 4 4 -

化合物番	散布濃度(ppm)	防除率(%)	葉害程度	化合物番	散布濃度(ppm)	防除率(%)	葉害程度
10 8	2 0 0	1 0 0	0	13 1	2 0 0	1 0 0	0
10 9	8	1 0 0	0	13 2	8	1 0 0	0
11 0	8	1 0 0	0	13 3	8	1 0 0	0
11 1	8	1 0 0	0	13 4	8	1 0 0	0
11 2	8	1 0 0	0	13 5	8	1 0 0	0
11 3	8	8 5	0	13 6	8	1 0 0	0
11 4	8	1 0 0	0	13 7	8	1 0 0	0
11 5	8	1 0 0	0	13 8	8	1 0 0	0
11 7	8	1 0 0	0	13 9	8	1 0 0	0
11 8	8	1 0 0	0	14 0	8	1 0 0	0
11 9	8	1 0 0	0	14 1	8	1 0 0	0
12 0	8	1 0 0	0	14 2	8	1 0 0	0
12 1	8	9 2	0	14 3	8	1 0 0	0
12 2	8	8 4	0	14 4	8	1 0 0	0
12 3	8	1 0 0	0	14 5	8	1 0 0	0
12 4	8	7 5	0	14 6	8	1 0 0	0
12 5	8	1 0 0	0	14 7	8	8 6	0
12 6	8	1 0 0	0	14 8	8	9 4	0
12 7	8	1 0 0	0	14 9	8	9 2	0
12 8	8	1 0 0	0	15 0	8	1 0 0	0
12 9	8	1 0 0	0	15 1	8	8 4	0
13 0	8	9 5	0	15 2	8	1 0 0	0

- 4 5 -

- 4 6 -

化合物番号	散布濃度 (ppm)	防除能 (%)	収穫程度	化合物番号	散布濃度 (ppm)	防除能 (%)	収穫程度
153	200	100	0	176	200	95	0
154	*	82	0	177	*	92	0
155	*	100	0	180	*	85	0
156	*	100	0	181	*	94	0
157	*	100	0	182	*	93	0
158	*	96	0	183	*	100	0
159	*	82	0	184	*	85	0
160	*	100	0	比較薬剤1	*	75	5
161	*	81	0	*	2	76	5
162	*	92	0	*	3	74	5
163	*	100	0	*	4	480	76
164	*	100	0	無処理区	-	0	-
165	*	100	0				
166	*	100	0				
167	*	100	0				
168	*	100	0				
169	*	100	0				
170	*	100	0				
171	*	76	0				
172	*	85	0				
173	*	100	0				
174	*	78	0				
175	*	78	0				

上記表中、比較薬剤1は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-ヒドロキシピリミジンを、比較薬剤2は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フェニル-6-ヒドロキシピリミジンを、そして比較薬剤3は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)

-4-メチル-6-テオシアノピリミジンをそれぞれ含有する実施例1に準じて調製した水和剤であり。また比較薬剤4はO,O-ジイソプロピルS-ペングルホスホロチオレートを含有する市販の殺菌剤（商品名キタジンP乳剤）である。

試験例2 水稻のいもち病防除効果試験（治療）

温室内で直徑9cmの素焼き鉢で土耕栽培した水稻（品種：朝日）の第3葉期苗にいもち病菌の胞子懸濁液を噴霧接種した。接種後一夜温室条件下（湿度95~100%、温度24~25°C）に保つた。接種1日後に所定濃度に希釈した供試薬液を散布した。散布5日後に試験例1と同様に防除能および収穫程度を調査した。結果は第3表のとおりである。

第3表（いもち病防除効果）

化合物番号	散布濃度 (ppm)	防除能 (%)	収穫程度
1	200	100	0
2	*	100	0
3	*	100	0
4	*	100	0
5	*	100	0
6	*	100	0
7	*	100	0
8	*	100	0
9	*	100	0
10	*	100	0
11	*	98	0
12	*	100	0
13	*	91	0
17	*	100	0
18	*	100	0
19	*	100	0
20	*	100	0
21	*	78	0
23	*	100	0
25	*	100	0
26	*	100	0

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除効 (%)	毒害程度	化合物名	散布濃度 (ppm)	防除効 (%)	毒害程度
27	200	100	0	51	200	88	0
28	*	100	0	52	*	100	0
29	*	100	0	54	*	100	0
30	*	100	0	56	*	100	0
32	*	100	0	57	*	100	0
33	*	100	0	58	*	100	0
34	*	100	0	59	*	100	0
35	*	100	0	60	*	100	0
36	*	100	0	61	*	92	0
37	*	100	0	62	*	100	0
38	*	100	0	63	*	100	0
39	*	87	0	64	*	100	0
40	*	74	0	65	*	100	0
41	*	100	0	66	*	94	0
42	*	100	0	67	*	100	0
43	*	100	0	69	*	82	0
44	*	100	0	70	*	77	0
45	*	100	0	76	*	84	0
46	*	100	0	78	*	79	0
48	*	100	0	79	*	76	0
49	*	90	0	82	*	76	0
50	*	100	0	84	*	76	0

- 51 -

- 52 -

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除効 (%)	毒害程度	化合物名	散布濃度 (ppm)	防除効 (%)	毒害程度
88	200	76	0	127	200	100	0
94	*	85	0	128	*	100	0
96	*	86	0	129	*	100	0
97	*	84	0	130	*	100	0
104	*	100	0	131	*	100	0
105	*	100	0	132	*	100	0
106	*	98	0	133	*	94	0
108	*	100	0	134	*	100	0
109	*	91	0	135	*	100	0
110	*	100	0	136	*	86	0
112	*	85	0	137	*	92	0
115	*	84	0	138	*	100	0
117	*	100	0	139	*	100	0
118	*	90	0	140	*	90	0
119	*	93	0	141	*	100	0
120	*	82	0	142	*	95	0
121	*	100	0	143	*	100	0
122	*	95	0	144	*	100	0
123	*	100	0	145	*	100	0
124	*	100	0	146	*	86	0
125	*	99	0	147	*	100	0
126	*	81	0	148	*	94	0

- 53 -

- 54 -

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	薬害程度	化合物名	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	薬害程度
149	200	90	0	171	200	96	0
150	*	100	0	172	*	100	0
151	*	99	0	173	*	90	0
152	*	100	0	174	*	100	0
153	*	100	0	175	*	89	0
154	*	100	0	176	*	95	0
155	*	100	0	177	*	94	0
156	*	100	0	178	*	95	0
157	*	100	0	179	*	88	0
158	*	94	0	180	*	100	0
159	*	100	0	181	*	100	0
160	*	92	0	182	*	84	0
161	*	81	0	183	*	87	0
162	*	86	0	184	*	94	0
163	*	100	0	比較薬剤1	*	70	5
164	*	100	0	*	2	71	5
165	*	100	0	*	3	70	5
166	*	100	0	*	4	60	0
167	*	100	0	無処理区	—	0	—
168	*	100	0				
169	*	100	0				
170	*	97	0				

上記表中、比較薬剤1、2、3および4は試験例1と同じ薬剤を示す。

— 55 —

— 56 —

試験例3 水稻ごま葉枯病防除効果試験

温室内で直径9cmの素焼鉢で土耕栽培した水稻（品種：朝日）の第4葉葉期苗に所定濃度に希釈した薬液を散布し、散布1日後に稻ごま葉枯病菌の分生胞子懸濁液を噴霧接種した。接種5日後に第4葉の1葉あたりの病斑数を調査して次式により防除率を算出した。また試験例1と同様な方法により稻に対する薬害を調査した。結果は第4表のとおりである。

$$\text{防除率} = \left(1 - \frac{\text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}} \right) \times 100$$

第4表 (ごま葉枯病防除効果)

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	薬害程度
1	500	100	0
2	*	100	0
3	*	100	0
4	*	100	0
5	*	100	0

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	薬害程度
6	500	100	0
7	*	100	0
8	*	92	0
9	*	99	0
10	*	94	0
11	*	100	0
12	*	85	0
13	*	100	0
14	*	100	0
15	*	100	0
16	*	100	0
17	*	100	0
18	*	100	0
19	*	100	0
20	*	100	0
21	*	100	0
22	*	100	0
23	*	100	0
24	*	100	0
25	*	100	0
26	*	100	0
27	*	100	0

— 57 —

— 58 —

化合物番号	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	被害程度	化合物番号	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	被害程度
2 8	5 0 0	1 0 0	0	5 6	5 0 0	1 0 0	0
2 9	*	1 0 0	0	5 7	*	1 0 0	0
3 0	*	1 0 0	0	5 8	*	1 0 0	0
3 2	*	8 4	0	5 9	*	1 0 0	0
3 6	*	1 0 0	0	6 0	*	1 0 0	0
3 7	*	1 0 0	0	6 1	*	9 4	0
3 8	*	1 0 0	0	6 2	*	8 1	0
3 9	*	1 0 0	0	6 3	*	1 0 0	0
4 0	*	1 0 0	0	6 4	*	1 0 0	0
4 1	*	1 0 0	0	6 5	*	1 0 0	0
4 2	*	8 4	0	6 6	*	1 0 0	0
4 4	*	9 5	0	6 7	*	1 0 0	0
4 5	*	1 0 0	0	6 9	*	7 8	0
4 6	*	1 0 0	0	7 0	*	9 0	0
4 7	*	9 7	0	7 1	*	9 5	0
4 8	*	1 0 0	0	7 4	*	1 0 0	0
5 0	*	1 0 0	0	7 6	*	6 0	0
5 1	*	1 0 0	0	7 8	*	9 1	0
5 2	*	1 0 0	0	8 1	*	7 7	0
5 3	*	6 1	0	8 2	*	1 0 0	0
5 4	*	1 0 0	0	8 7	*	1 0 0	0
5 5	*	6 0	0	8 8	*	1 0 0	0

-- 5 9 --

-- 6 0 --

化合物番号	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	被害程度	化合物番号	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	被害程度
8 9	5 0 0	1 0 0	0	1 2 4	5 0 0	1 0 0	0
9 0	*	1 0 0	0	1 2 5	*	1 0 0	0
9 1	*	8 7	0	1 2 6	*	9 3	0
9 4	*	1 0 0	0	1 2 7	*	8 7	0
9 6	*	8 4	0	1 2 8	*	7 8	0
9 7	*	8 9	0	1 2 9	*	1 0 0	0
1 0 4	*	1 0 0	0	1 3 0	*	8 6	0
1 0 5	*	1 0 0	0	1 3 1	*	8 1	0
1 0 6	*	1 0 0	0	1 3 2	*	9 5	0
1 0 7	*	1 0 0	0	1 3 3	*	9 5	0
1 0 8	*	1 0 0	0	1 3 4	*	1 0 0	0
1 0 9	*	1 0 0	0	1 3 5	*	1 0 0	0
1 1 0	*	8 7	0	1 3 6	*	9 4	0
1 1 1	*	8 6	0	1 3 7	*	9 1	0
1 1 2	*	8 2	0	1 3 8	*	1 0 0	0
1 1 7	*	1 0 0	0	1 3 9	*	7 8	0
1 1 8	*	8 4	0	1 4 0	*	9 3	0
1 1 9	*	7 6	0	1 4 1	*	1 0 0	0
1 2 0	*	8 2	0	1 4 2	*	9 0	0
1 2 1	*	9 8	0	1 4 3	*	6 4	0
1 2 2	*	9 2	0	1 4 4	*	1 0 0	0
1 2 3	*	1 0 0	0	1 4 5	*	6 7	0

-- 6 1 --

-- 6 2 --

化合物番	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	兼容程度	化合物番	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	兼容程度
146	500	100	0	168	500	100	0
147	*	100	0	169	*	100	0
148	*	94	0	170	*	100	0
149	*	88	0	171	*	100	0
150	*	85	0	172	*	100	0
151	*	99	0	173	*	100	0
152	*	90	0	174	*	83	0
153	*	100	0	176	*	76	0
154	*	100	0	177	*	76	0
155	*	100	0	180	*	89	0
156	*	100	0	181	*	100	0
157	*	100	0	182	*	93	0
158	*	93	0	183	*	90	0
159	*	98	0	184	*	86	0
160	*	90	0	比較薬剤1	*	75	5
161	*	77	0	2	*	73	5
162	*	75	0	3	*	70	5
163	*	100	0	4	*	90	0
164	*	100	0	無処理区	—	0	—
165	*	100	0				
166	*	100	0				
167	*	100	0				

上記表中、比較薬剤1、2および3は試験例1に同じであり、そして比較薬剤4は2,4-ジ

- 63 -

- 64 -

クロロ-6-(0-クロロアミニノ)-1,3,5

-トリアジンを含有する市販の殺菌剤（一般名トリアジン）である。

試験例4 キュウリうどんこ病防除効果試験

温室内で直徑9cmの紫銚鉢にて土耕栽培したキュウリ（品種：相模半白）の第1葉期苗に所定濃度に希釈した薬液を10ml宛散布し、一夜放置後うどんこ病菌胞子懸濁液を噴霧接種した。接種10日後に病斑面積歩合を調査し、下記式により防除率を算出した。また試験例1に準じてキュウリに対する兼容を調査した。結果は第5表のとおりである。

$$\text{防除効率} = \left(1 - \frac{\text{散布区の病斑面積歩合}}{\text{無散布区の病斑面積歩合}} \right) \times 100$$

第5表 (うどんこ病防除効果)

化合物番	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	兼容程度
1	200	100	0
2	*	100	0
3	*	100	0
4	*	100	0
5	*	100	0
6	*	100	0
7	*	100	0
8	*	92	0
9	*	90	0
10	*	88	0
11	*	94	0
12	*	90	0
13	*	100	0
14	*	100	0
15	*	95	0
16	*	86	0
18	*	77	0
19	*	91	0
20	*	84	0
21	*	73	0
22	*	79	0

- 65 -

- 66 -

化合物番	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	被害程度	化合物番	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	被害程度
2 5	2 0 0	8 1	0	6 2	2 0 0	9 1	0
2 5	*	7 4	0	6 4	*	7 7	0
2 6	*	8 0	0	6 5	*	1 0 0	0
3 0	*	8 0	0	6 6	*	1 0 0	0
3 1	*	7 5	0	6 7	*	1 0 0	0
3 2	*	7 5	0	6 9	*	7 5	0
3 6	*	7 5	0	7 1	*	7 5	0
3 7	*	7 5	0	7 6	*	7 5	0
4 1	*	7 5	0	7 8	*	7 8	0
4 2	*	7 7	0	8 1	*	8 6	0
4 3	*	9 3	0	8 7	*	7 5	0
5 0	*	8 5	0	9 2	*	7 5	0
5 1	*	1 0 0	0	9 3	*	7 4	0
5 2	*	1 0 0	0	9 4	*	7 9	0
5 3	*	7 8	0	9 5	*	8 1	0
5 4	*	1 0 0	0	9 6	*	8 2	0
5 6	*	9 0	0	9 7	*	8 0	0
5 7	*	1 0 0	0	9 8	*	7 5	0
5 8	*	1 0 0	0	9 9	*	7 8	0
5 9	*	8 0	0	1 0 1	*	6 6	0
6 0	*	9 6	0	1 0 2	*	6 5	0
6 1	*	1 0 0	0	1 0 3	*	7 5	0

- 6 7 -

- 6 8 -

化合物番	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	被害程度	化合物番	散布濃度 (ppm)	防除価 (%)	被害程度
1 0 6	2 0 0	1 0 0	0	1 2 8	2 0 0	1 0 0	0
1 0 7	*	1 0 0	0	1 2 9	*	1 0 0	0
1 0 8	*	1 0 0	0	1 3 0	*	7 7	0
1 0 9	*	9 6	0	1 3 1	*	9 7	0
1 1 0	*	9 2	0	1 3 2	*	1 0 0	0
1 1 1	*	8 9	0	1 3 3	*	1 0 0	0
1 1 2	*	1 0 0	0	1 3 4	*	9 4	0
1 1 3	*	9 4	0	1 3 5	*	9 2	0
1 1 4	*	8 6	0	1 3 6	*	8 2	0
1 1 5	*	7 7	0	1 3 7	*	9 4	0
1 1 6	*	6 5	0	1 3 8	*	1 0 0	0
1 1 7	*	1 0 0	0	1 3 9	*	9 2	0
1 1 8	*	1 0 0	0	1 4 0	*	9 9	0
1 1 9	*	9 3	0	1 4 1	*	1 0 0	0
1 2 0	*	9 4	0	1 4 2	*	9 6	0
1 2 1	*	1 0 0	0	1 4 3	*	9 5	0
1 2 2	*	1 0 0	0	1 4 4	*	1 0 0	0
1 2 3	*	1 0 0	0	1 4 5	*	9 1	0
1 2 4	*	1 0 0	0	1 4 6	*	1 0 0	0
1 2 5	*	9 3	0	1 4 7	*	8 3	0
1 2 6	*	1 0 0	0	1 4 8	*	9 0	0
1 2 7	*	1 0 0	0	1 4 9	*	9 1	0

- 6 9 -

- 7 0 -

化合物名	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	被害程度	化合物名	散布濃度 (ppm)	防除率 (%)	被害程度
150	200	88	0	174	200	100	0
151	*	83	0	175	*	82	0
152	*	79	0	176	*	84	0
153	*	100	0	177	*	78	0
154	*	100	0	178	*	76	0
155	*	100	0	179	*	92	0
156	*	100	0	180	*	94	0
157	*	100	0	181	*	95	0
158	*	93	0	182	*	81	0
159	*	87	0	183	*	79	0
160	*	80	0	184	*	84	0
163	*	100	0	比較薬剤1	*	55.2	1
164	*	100	0	*	2	48.3	1
165	*	100	0	*	3	95.8	0
166	*	100	0	無処理区	-	0	-
167	*	100	0				
168	*	100	0				
169	*	100	0				
170	*	98	0				
171	*	92	0				
172	*	94	0				
173	*	99	0				

上記表中、比較薬剤1および2は試験例1の比較薬剤1および3に同じであり、そして比較薬剤3は市販の2-(ジメチルアミノ)-4-メチル-5-ブチル-6-ヒドロキシピリミジンを

-71-

-72-

含有する液剤(ミルカーブ液剤)である。

第1頁の続き

②発明者 松本邦臣

町田市成瀬2712-80

同 渡辺哲郎

横浜市神奈川区松見町二丁目39

0番地の3

③出願人 明治製菓株式会社

東京都中央区京橋二丁目4番16

号

特許出願人 北興化学工業株式会社

同 明治製菓株式会社

代理人 森理士 山下白

手 続 極 正 書

昭和 53 年 4 月 27 日

特許庁長官 鹿 谷 喜 二 殿

1. 事件の表示

昭和 53 年 特許願第 23413 号

2. 発明の名称 ピラゾリルピリミジン誘導体および
農園用殺菌剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋本石町 4 丁目 2 番地

名称 北興化学工業株式会社

4. 代 理 人

住所 東京都千代田区麹町 3 丁目 2 番地 (相互第一ビル)

電話 (261) 2022

氏名 (6256) 山 下 白

5. 補正命令の日付 (自発)

昭和 第 53 年 4 月 27 日

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細を説明の欄

7. 補正の内容

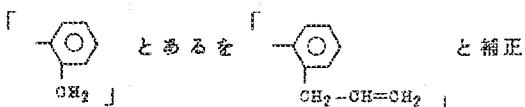
1) 第 12 頁第 1 行において「ム 160」とある
を「ム 166」と補正します。

2) 第 12 頁第 4 行において「ヒドロキシフェ
ニルピリミジン」とあるを「ヒドロキシピリ
ミジン」と補正します。

3) 第 12 頁第 7 行において「ム 160」とある
を「ム 166」と補正します。

4) 第 22 頁においてム 8 の化合物の物性値
「139~140.5」とあるを「139~140.5」
と補正します。

5) 第 26 頁においてム 64 の化合物の構造式



します。

以 上

- 2 -

手 続 極 正 書

昭和 53 年 6 月 22 日

特許庁長官 鹿 谷 喜 二 殿

1. 事件の表示

昭和 53 年 特許願第 23413 号

2. 発明の名称 ピラゾリルピリミジン誘導体および
農園用殺菌剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋本石町 4 丁目 2 番地

名称 北興化学工業株式会社

4. 代 理 人

住所 東京都千代田区麹町 3 丁目 2 番地 (相互第一ビル)

電話 (261) 2022

氏名 (6256) 山 下 白

5. 補正命令の日付 (自発)

昭和 第 53 年 4 月 27 日

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細を説明の欄

7. 補正の内容

1) 第 35 頁下から第 7 行と第 6 行との間に次
の記載を加入します。

185	H	H	NH	NH ₂	m.p. 181~183
186	H	H	NH	N=CHCH ₃	n _D ²⁵ 1.5582
187	H	H	NH	N=C<CH ₃	m.p. 60~62
188	CH ₃	H	NH	N=CH ₂	n _D ²⁵ 1.5840
189	CH ₃	H	NH	N=CHCH ₃	m.p. 61~62.5
190	CH ₃	H	NH	N=CH ₂ CH ₂ -n	n _D ²⁵ 1.5822
191	CH ₃	H	NH	N=CH- 	m.p. 185~186
192	CH ₃	H	NH	N=CH- 	s 150~151
193	CH ₃	H	NH	N=O- 	s 156.5~158
194	H	OH ₂	NH	NH ₂	s 112~114
195	H	CH ₃	NH	N=CHCH ₃	n _D ²⁵ 1.5594
196	H	CH ₃	NH	N=C<CH ₃	m.p. 91~94
197	CH ₃	CH ₃	NH	N=CHCH ₃	s 176~178

- 2 -

											特開昭54-115384(21)
198	CH ₃	CH ₃	NH	N=CH- 	w.p. 152~154	「	185	200	80	0	
199	CH ₃	CH ₃	NH	N=O 	<i>s</i> 145~146	187	<i>s</i>	75	0		
200	CH ₃	n-C ₄ H ₉	NH	NH ₂	<i>s</i> 107~108.5	188	<i>s</i>	80	0		
201	CH ₃	n-C ₄ H ₉	NH	N=CHCH ₃	<i>n</i> _D ²⁵ 1.5603	190	<i>s</i>	90	0		
202	CH ₃	n-C ₄ H ₉	NH	N=CHO ₂ H ₅ -n	<i>s</i> 1.5553	192	<i>s</i>	98	0		
203	CH ₃	n-C ₄ H ₉	NH	N=C 	w.p. 52~54	193	<i>s</i>	80	0		
204	n-C ₄ H ₁₃	H	NH	NH ₂	<i>s</i> 119~120	194	<i>s</i>	75	0		
205	n-C ₄ H ₁₃	H	NH	N=CHCH ₃	<i>s</i> 57~60	195	<i>s</i>	92	0		
206	n-C ₄ H ₁₃	H	NH	N=O 	<i>s</i> 67~69	196	<i>s</i>	75	0		
207	n-C ₄ H ₁₃	H	NH	N=O 	<i>n</i> _D ²⁵ 1.5744	197	<i>s</i>	90	0		
208		H	NH	N=CH ₂	w.p. 80~83.5	198	<i>s</i>	99	0		
209		H	NH	N=CHCOCH ₃	<i>s</i> 98~101	199	<i>s</i>	80	0		
200						200	<i>s</i>	100	0		
201						201	<i>s</i>	100	0		
202						202	<i>s</i>	100	0		
203						203	<i>s</i>	100	0		
204						204	<i>s</i>	100	0		
205						205	<i>s</i>	100	0		
206						206	<i>s</i>	100	0		
207						207	<i>s</i>	100	0		
208						208	<i>s</i>	100	0		
209						209	<i>s</i>	100	0		

2) 第 48 頁第 6 行と第 9 行との間に次の記載

を加入します。

- 3 -

- 4 -

3) 第 56 頁下から第 6 行と第 7 行との間に次の記載を加入します。

「	185	200	7.5	0	188	500	100	0
	186	<i>s</i>	8.0	0	189	<i>s</i>	100	0
	187	<i>s</i>	7.5	0	190	<i>s</i>	100	0
	188	<i>s</i>	8.0	0	191	<i>s</i>	100	0
	189	<i>s</i>	8.5	0	192	<i>s</i>	100	0
	190	<i>s</i>	8.5	0	193	<i>s</i>	100	0
	191	<i>s</i>	8.5	0	194	<i>s</i>	100	0
	192	<i>s</i>	7.5	0	195	<i>s</i>	100	0
	193	<i>s</i>	7.5	0	196	<i>s</i>	100	0
	194	<i>s</i>	8.0	0	197	<i>s</i>	100	0
	195	<i>s</i>	7.5	0	198	<i>s</i>	8.5	0
	196	<i>s</i>	7.5	0	199	<i>s</i>	9.2	0
	197	<i>s</i>	8.5	0	200	<i>s</i>	100	0
	198	<i>s</i>	8.5	0	201	<i>s</i>	100	0
	199	<i>s</i>	8.5	0	202	<i>s</i>	100	0
	200	<i>s</i>	8.5	0	203	<i>s</i>	100	0
	201	<i>s</i>	8.5	0	204	<i>s</i>	100	0

4) 第 64 頁下から第 8 行と第 7 行との間に次の記載を加入します。

「	185	500	100	0	205	<i>s</i>	100	0
	186	<i>s</i>	100	0	206	<i>s</i>	100	0
	187	<i>s</i>	100	0	207	<i>s</i>	100	0

- 5 -

-875-

- 6 -

5) 第72頁第12行と第13行との間に次の
記載を加入します。

「	188	200	85	0
	191	*	60	0
	192	*	90	0
	193	*	96	0
	200	*	75	0
	201	*	100	0
	202	*	84	0
	203	*	96	0
	205	*	87	0
	206	*	88	0
	209	*	78	0

以上

-7-